(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2002-90996 (P2002-90996A)

(43)公開日 平成14年3月27日(2002.3.27)

		(43)公開日 平成14年 3月27日 (2002.3.27)		
(51) Int.Cl.7	識別記号	F I デーマコート*(参考)		
G03F 7/038	601	G03F 7/038 601 2H025		
C08F 214/18		C 0 8 F 214/18 4 J 0 0 2		
C08K 5/00		C 0 8 K 5/00 4 J 1 0 0		
5/16		5/16		
COBL 27/12		C 0 8 L 27/12		
	審査請	fr 未請求 請求項の数5 OL (全 7 頁) 最終頁に続く		
(21)出願番号	特顧2000-281167(P2000-281167) (71)出願人 000000044 旭硝子株式会社		
(22)出顧日	平成12年9月18日(2000.9.18)	東京都千代田区有楽町一丁目12番1号		
		(72) 発明者 児玉 俊一		
		神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内		
		(72)発明者 金子 勇		
		神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内		
		(74)代理人 100101719		
		弁理士 野口 恭弘		
		・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		

(54) 【発明の名称】 ネガ型含フッ素レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 化学増幅型レジストとして特に放射線に対する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパターンを与えるネガ型レジスト組成物を提供することにある。 【解決手段】 酸性水酸基を含有するモノマー単位を構成単位とする含フッ素ボリマー(X)、光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物(Y)、アミノブラスト(Z)、および有機溶媒(D)を含むことを特徴とするネガ型含フッ素レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸性水酸基を含有するモノマー単位を構 成単位とする含ファ素ポリマー(X)、光照射を受けて 酸を発生する酸発生化合物(Y)、アミノプラスト (Z)、および有機溶媒(D)を含むことを特徴とする ネガ型含フッ素レジスト組成物。

【請求項2】 含フッ素ポリマー(X)が、CF,=CX¹ X'(ただし、X'は水素原子またはファ素原子、X'は 水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数3以下のパー アルコキシ基、を表す)で表される含フッ素モノマーの モノマー単位(a1)、脂環型ビニルモノマーのモノマ 一単位(b1)、および下記式1で表される酸性水酸基 を有するビニルモノマーのモノマー単位(c1)を含む 含フッ素ポリマー (X1) である、請求項1 に記載のネ ガ型含フッ素レジスト組成物。

式1 $CH_2 = C(R^1) - (O)_k - R^2 - Z$ 式中、R1は水素原子または炭素数3以下のアルキル 基、R¹は単結合または炭素数8以下のアルキレン基、 Zは1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2. 2. 2-トリフルオロエチル基、1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-エチル基または1個以上のフッ素 原子が結合したヒドロキシフェニル基、kは0または1 を表す。

【請求項3】 含フッ素ポリマー(X)が、CF,=CX1 X'(ただし、X'は水素原子またはフッ素原子、X'は 水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数3以下のパー フルオロアルキル基または炭素数3以下のパーフルオロ アルコキシ基、を表す)で表される含フッ素モノマーの モノマー単位(a1)、脂環型ピニルモノマーのモノマ 30 ネガ型含フッ素レジスト組成物。 ー単位(b1)、およびカルボン酸ビニルのモノマー単 位が加水分解物されたモノマー単位(c2)を含む含フ ッ素ポリマー (X2) である、請求項1 に記載のネガ型 含フッ素レジスト組成物。

【請求項4】 含フッ素ポリマー(X)が、CF,=CX¹ X'(ただし、X'は水素原子またはフッ素原子、X'は 水素原子、ファ素原子、塩素原子、炭素数3以下のパー フルオロアルキル基または炭素数3以下のパーフルオロ アルコキシ基、を表す)で表される含フッ素モノマーの マー単位(b1)、およびピニレンカーボネートのモノ マー単位が加水分解物されたモノマー単位(c3)を含 む含フッ素ポリマー (X3) である、請求項1のネガ型 含フッ素レジスト組成物。

【請求項5】 含フッ素ポリマー(X)が、酸性水酸基 を有する含フッ素ビニルモノマーのモノマー単位(a 2)、および脂環基型ビニルモノマーのモノマー単位 (b1)を含む含フッ素ポリマー(X4)である、請求 項1に記載のネガ型含ファ素レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

[1000]

【発明の属する技術分野】本発明は、ネガ型含ファ素レ ジスト組成物に関する。さらに詳しくは、KrFレーザ ー、ArFレーザー等の遠紫外線、Fzレーザー等の真 空紫外線、X線、電子線等の各種放射線を用いる微細加 工に有用なネガ型含ファ素光レジスト組成物に関する。

【従来の技術】近年、半導体集積回路の製造工程におい て、回路バターンの細密化に伴い高解像度でしかも高感 フルオロアルキル基または炭素数3以下のパーフルオロ 10 度の光レジスト材料が求められている。 同路パターンが 微細なればなるほど露光装置の光源の短波長が必須であ る。250nm以下のエキシマレーザーを用いるリソグ ラフィー用途にポリビニルフェノール系樹脂、脂環式ア クリル系樹脂、ポリノルボルネン系樹脂等が提案されて いるが、十分なる解像性、感度を有するにいたっていな いのが現状である。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようと する課題は、化学増幅型レジストとして特に放射線に対 20 する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、 解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパターンを 与えるネガ型レジスト組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】本発明は前述の課題を解 決すべくなされた以下の発明である。

【0005】酸性水酸基を含有するモノマー単位を構成 単位とする含フッ素ポリマー(X)、光照射を受けて酸 を発生する酸発生化合物(Y)、アミノブラスト (Z)、および有機溶媒(D)を含むことを特徴とする

[0006]

【発明の実施の形態】本発明における含ファ素ポリマー (X)としては、下記含フッ素ポリマー(X1)~含フッ 素ポリマー(X4)が好ましい。

【0007】含フッ素ポリマー(X1)は、CF,=CX1 X¹(ただし、X¹は水素原子またはフッ素原子、X¹は 水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数3以下のパー フルオロアルキル基または炭素数3以下のパーフルオロ アルコキシ基、を表す)で表される含フッ素モノマーの モノマー単位(a 1)、脂環基型ピニルモノマーのモノ 40 モノマー単位(a 1)、脂環型ピニルモノマーのモノマ -単位(b1)、および下記式1で表される酸性水酸基 を有するビニルモノマーのモノマー単位を含む含フッ素 ポリマーである。

[0008]

 $CH_2 = C(R^1) - (O) - R^2 - Z$ 式中、R¹は水素原子または炭素数3以下のアルキル 基、R1は単結合または炭素数8以下のアルキレン基、 Zは1-ヒドロキシー1-トリフルオロメチルー2, 2. 2-トリフルオロエチル基、1-ヒドロキシ-1-50 トリフルオロメチルーエチル基または1個以上のフッ素 原子が結合したヒドロキシフェニル基、kは0または1 を表す。上記のヒドロキシフェニル基としては、3個以上のフッ素原子が結合したフェニル基が好ましく、又水酸基は4-位に存在することが好ましい。

【0009】含ファ素ポリマー(X2)は、上記含ファ素モノマーのモノマー単位(a1)、脂環型ビニルモノマーのモノマー単位(b1)、およびカルボン酸ビニルのモノマー単位が加水分解物されたモノマー単位(c2)を含む含ファ素ポリマーである。

【0010】含フッ素ポリマー(X3)は、上記含フッ素 10 モノマーのモノマー単位(a1)、脂環基型ビニルモノマーのモノマー単位(b1)、およびビニレンカーボネートのモノマー単位が加水分解物されたモノマー単位(c3)を含む含フッ素ポリマーである。

【0011】含フッ素ポリマー(X4)は、酸性水酸基を有する含フッ素ビニルモノマーのモノマー単位(a2)、および脂環基型ビニルモノマーのモノマー単位(b1)を含む含フッ素ポリマーである。

【0012】以下、モノマー単位(a1)、脂環式ビニルモノマーのモノマー単位(b1)、酸性水酸基を有す 20るビニルモノマーのモノマー単位(c1)を与えるモノマーを、それぞれ、モノマー(a1)、モノマー(b1)、および、モノマー(c1)のように表現することとする。

【0013】CF₂=CX¹X¹で表される含ファ素モノマー(a1)としては、X¹がファ素原子で、かつX¹がファ素原子、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルコキシ基である化合物が好ましい。これ以外の好ましいモノマーとしてはファ化ビニリデンがある。含ファ素モノマー(a1)としては、特にテトラフルオロエ 30 チレン、ヘキサフルオロブロビレン、ファ化ビニリデン、アルコキシ基の炭素数が3以下のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)が好ましい。これらのモノマーは単独でも2種以上併用も可能である。

【0014】 脂環型ビニルモノマー(b1)は重合性二重結合を有する脂環式炭化水素であり、重合性二重結合は脂環内にあってもよい。脂環式炭化水素は単環の化合物に限られず、多環や縮合多環の化合物であってもよい。たとえば、ビニル基、ビニルオキシ基、アリル基などが結合したシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカンなど、環内に重合性二重結合を有するシクロアルケンやビシクロアルケンなどがある。

【0015】具体的な脂環型ビニルモノマー(b1)としてはたとえば以下の化合物が挙げられる。ビニルシクロヘキサン、ビニルアダマンタン、ビニルノルボルナン類、ビニルビシクロオクタン、シクロヘキシルビニルエーテル、アダマンチルビニルエーテル類、ノルボルニルビニルエーテル類、ビシクロオクチルビニルエーテル類、ノルボルネン類、ノルボルナジエン。

【0016】酸性水酸基を有するビニルモノマー(c1)としては、たとえば以下の化合物が挙げられる。下記式において、Ph''はトリフルオロフェニレン基、Ph''はテトラフルオロフェニレン基を表わし、それらに結合した水酸基は4-位に存在するものとする。mは2~6の整数、nは0~8の整数、を表す。

CH₂=CH-(CH₂)_a-C(CF₃)₂OH CH₂=CH-O(CH₂)_a-C(CF₃)₂OH CH₂=CH-(CH₂)_a-C(CH₃)(CF₃)OH CH₂=CH-O(CH₂)_a-C(CH₃)(CF₃)OH

CH,=CH-(CH,)。-Ph'f-OH
CH,=CH-(CH,)。-Ph'f-OH
CH,=C(CH,)-(CH,)。-Ph'f-OH
CH,=C(CH,)-(CH,)。-Ph'f-OH
CH,=C(CH,)-(CH,)。-Ph'f-OH
CH,=C(C,H,)-(CH,)。-Ph'f-OH
CH,=C(C,H,)-(CH,)。-Ph'f-OH
また上記以外の酸性水酸基を有するモノマーとしては、たとえば、1-ヒドロキシー1-トリフルオロメチルー
2、2、2-トリフルオロエチル基が結合したノルボルネンなどの酸性基を有する環状モノマー等が挙げられる。

【0017】上記の式1で表される酸性水酸基を有する **ビニルモノマー(c 1)をモノマー(a 1)及びモノマ** ー (bl) と直接共重合して得られる含ファ素ポリマー (X1)の他に、下記のようなポリマー反応により間接 的に得られる含フッ素ポリマー(X2又はX3)があ る。 すなわち、モノマー (al)、モノマー (bl)、 及びカルボン酸ビニル若しくはビニレンカーボネートと を共重合した含フッ素ポリマーを加水分解して得られる 本発明の含ファ素ポリマー(それぞれ、X2又はX3) である。詳細に述べると、カルボン酸ビニル単位を含有 する含フッ素ポリマーを加水分解により、ビニルアルコ ール単位に変換したモノマー単位(c2)、又はピニレ ンカーボネート単位を含有する含フッ素ポリマーを加水 分解により、ピニレンアルコール単位に変換したモノマ ー単位(c3)、を含有する含フッ素ポリマー(それぞ れ、X2又はX3) である。

【0018】上記のカルボン酸ビニル又はビニレンカー 40 ボネートは、水酸基に変換しうる前駆体基を有するビニルモノマーであって、その前駆体基から誘導される水酸 基は、本来酸性を示す前記のような水酸基以外の水酸基であるが、含フッ素ボリマー(X)中では酸性を示す水酸基となる、そのようなビニルモノマーである。例えば、カルボン酸ビニルのモノマー単位を有するボリマーから加水分解で生成するボリマー中の水酸基は通常酸性を示さないが、水酸基が結合した炭素原子の近傍にフッ素原子が結合した炭素原子が存在する場合は、その水酸基は酸性を示す。したがって、生成する水酸基はボリマーの主鎖の炭素原子に結合した水酸基であることが好ま

しい。このため、モノマー(b) がアシルオキシ基のよ うな前駆体基を有するビニルモノマーである場合、その ビニルモノマーとしては重合性不飽和基の炭素原子に結 合した水酸基を有するビニルモノマーの誘導体であると とが好ましい。よって、このモノマー(b)としては、 カルボン酸ピニルやビニレンカーボネートが好ましい。 カルボン酸ビニルとしては特に加水分解性の高い、アシ ルオキシ基の炭素数が5以下のカルボン酸ビニルが好ま しく、特に酢酸ビニルが好ましい。

ー(a2)としてはたとえば以下の化合物が好ましい。 下記式において、Phifはトリフルオロフェニレン基、 Ph *fはテトラフルオロフェニレン基を表わし、それら に結合した水酸基は4位に存在するものとする。nは1 ~3、mは0~2の整数を表す。

 $CF_2 = CFO(CF_2)_*C(CF_3)_*OH$ $CF_1 = CFO(CF_1) C(CF_1)(CH_1)OH$ $CF_2 = CF(CF_2) C(CF_3)OH$ $CF_1 = CF(CF_1) C(CH_1)(CF_1)OH$ $CF_1 = CFO(CF_1)_1 - Ph^{3r} - OH$ $CF_2 = CFO(CF_2)_n - Ph^{4F} - OH$ $CF_1 = C(CF_1) - Ph^{3r} - OH$ $CF_2 = C (CF_2)_{\bullet} - Ph^{\bullet \prime} - OH$

【0020】含フッ素ポリマー (X1、X2、X3) に おける各モノマー単位の割合は、モノマー単位(a 1):モノマー単位(b1):モノマー単位(c1、c $2.c3) = 10 \sim 50 + 10 \sim 50 + 10 \sim 50 + 10 \sim 50 = 10 \sim 50 = 10 \sim 50 = 10 \sim 50 = 100$ 0~80モル%が好ましい。モノマー単位(al)の割 合が少なすぎると光線透過率が低下する傾向にあり、モ チング耐久性が低下する傾向にある。モノマー単位(c 1、c2、c3)の割合が少ないと現像性が低下する傾

【0021】含フッ素ポリマー(X4)における各モノ マー単位の割合は、モノマー単位(a2):モノマー単 位(b1)=20~60モル%:40~80モル%が好 ましい。モノマー単位(a2)の割合が少なすぎると光 線透過率および現像性が低下する傾向にあり、モノマー 単位(b1)の割合が少なすぎると耐熱性、エッチング 耐久性が低下する傾向にある。

向にある。

【0.022】含フッ素ポリマー(X)は、モノマー単位 (a)、モノマー単位(b)及びモノマー単位(c)を 必須のモノマー単位として含むが、その特性を損なわな い範囲でそれら以外のラジカル重合性モノマーに由来す るモノマー単位を含んでもよい。他のモノマー単位の割 合は15モル%以下が好ましい。

【0023】含フッ素ポリマー (X) の分子量は、後述 する有機溶媒に均一に溶解し、基材に均一に塗布できる 限り特に限定されないが、通常そのポリスチレン換算数

は2000~2万である。数平均分子量が1000未満 であると、得られるレジストパターンが不良になった り、現像後の残膜率の低下、パターン熱処理時の形状安 定性が低下したりする不具合を生じやすい。また数平均 分子量が10万を超えると組成物の塗布性が不良となっ たり、現像性が低下したりする場合がある。

【0024】含フッ素ポリマー(X)は、所定割合の前 記モノマーを重合開始源の下で共重合させることにより 得られる。重合開始源としては、重合反応をラジカル的 【0019】酸性水酸基を有する含フッ素ピニルモノマ 10 に進行させるものであればなんら限定されないが、例え ぱラジカル発生剤、光、電離放射線などが挙げられる。 特にラジカル発生剤が好ましく、過酸化物、アゾ化合 物、過硫酸塩などが例示される。

> 【0025】重合の方法もまた特に限定されるものでは なく、モノマーをそのまま重合に供するいわゆるバルク 重合、モノマーを溶解するフッ化炭化水素、塩化炭化水 素、ファ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素、その 他の有機溶剤中で行う溶液重合、水性媒体中で適当な有 機溶剤存在下あるいは非存在下に行う懸濁重合、水性媒 20 体に乳化剤を添加して行う乳化重合などが例示される。 【0026】重合を行う温度、圧力も特に限定されるも のではないが、0~200℃の範囲で設定することが好 ましく、室温から100°Cが好ましい。圧力は10MP a以下の範囲が好ましく用いられ、3MP a以下の範囲 が特に好きしい。

【0027】モノマー単位がカルボン酸ビニル加水分解 物あるいはビニレンカーボネート加水分解物である場 合、水酸基への転換反応は、公知の加水分解反応により 実施される。すなわち酢酸ビニル等あるいはビニレンカ ノマー単位(bl)の割合が少なすぎると耐熱性、エッ 30 ーボネートをモノマー単位として含む含フッ素ポリマー の有機溶剤溶液に水酸化アルカリ金属のアルコール溶液 を加え、室温から100℃の温度下で加熱攪拌すること により可能である。

> 【0028】光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物 (Y) としては、通常の化学増幅型レジスト材に使用さ れている酸発生化合物が採用可能である。すなわち、ジ アリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム 塩、アリールフェニルジアゾニウム塩、トリアルキルス ルホニウム塩、のようなオニウム塩、トリクロロメチル - s - トリアジン類などが挙げられる。

【0029】(Z)成分のアミノプラストは、2以上の アミノ基を有する化合物のアミノ基の一部または全部を メチロール化した化合物、適度にメチロール基を有する 前記化合物から誘導されたオリゴマー (2~3量体であ ることが好ましい。)、またはこれらのアルキルエーテ ル化物などの誘導体であり、通常メラミン樹脂、尿素樹 脂、グアナミン樹脂等と呼ばれている熱硬化性樹脂の原 料樹脂 (プレポリマー) をいう。アミノプラスト (乙) は酸触媒の存在下で加熱によりフッ素ポリマー(X)の 平均分子量は1000~10万が適当であり、好ましく 50 水酸基と反応し、フゥ素ポリマー(X)を架橋させる。

【0030】2以上のアミノ基を有する化合物として は、メラミン、尿素、グアナミン、ベンゾグアナミンな どがある。アルキルエーテル化物としては、アルキル部 分の炭素数が6以下であるアルキルエーテル化物が好ま しい。アルキルエーテル化物はメチロール基の一部また は全部がアルキルエーテル化されたものである。例え ば、2以上のアミノ基を有する化合物がメラミンの場 合、アミノブラストとしては、トリメチロールメラミ ン、ヘキサメチロールメラミンなどのポリメチロールメ ラミン、ブチル化トリメチロールメラミン、ブチル化へ 10 短波長紫外線という)が光源として使用される用途に有 キサメチロールメラミンなどのアルキルエーテル化ポリ メチロールメラミンなどがある。本発明におけるアミノ プラスト(2)としては、このようなメラミン系のアミ ノブラストが好ましい。

【0031】(D)成分の有機溶媒は(X)、(Y)、 (2) 各成分を溶解するものであれば特に限定されるも のではない。メチルアルコール、エチルアルコール等の アルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、シ クロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル 等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭 20 実施例1 化水素、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プ ロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコール モノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメ チルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の グリコールモノアルキルエーテルエステル類などが挙げ られる。

【0032】本発明のレジスト組成物における各成分の 割合は、通常含フッ素ポリマー(X)100質量部に対 し、酸発生化合物(Y)0、1~20質量部、アミノブ ラスト(Z)3~100質量部、および有機溶媒(D) 50~2000質量部が適当である。好ましくは、含フ ッ素ポリマー (X) 100質量部に対し、酸発生化合物 (B) 0. 1~10質量部、アミノプラスト(Z) 5~ 50質量部および有機溶媒(Z)100~1000質量 部である。

【0033】本発明のレジスト組成物には塗布性の改善 のために界面活性剤、酸発生パターンの調整のために含 窒素塩基性化合物、基材との密着性を向上させるために 接着助剤、組成物の保存性を高めるために保存安定剤等 を目的に応じ適宜配合できる。また本発明のレジスト組 40 の非露光部のみが現像液に溶解除去され、ネガ型の0. 成物は、各成分を均一に混合した後0.2~2μmのフ ィルターによってろ過して用いることが好ましい。

【0034】本発明のレジスト組成物をシリコーンウェ ハなどの基板上に塗布乾燥することによりレジスト膜が 形成される。塗布方法には回転塗布、流し塗布、ロール 塗布等が採用される。形成されたレジスト膜上にバター

ンが描かれたマスクを介して光照射が行われ、光照射さ れた部分が架橋されることにより 現像処理がなされバ ターンが形成される。

【0035】照射される放射線としては、波長436n mのg線、波長365nmのi線等の紫外線、波長24 8nmのKrFレーザー、波長193nmのArFレー ザー、波長157nmのF,レーザー等の遠紫外線、真 空紫外線、電子線、X線が挙げられる。本発明のレジス ト組成物は、特に波長200nm以下の紫外線(以下、 用なレジスト組成物である。

【0036】現像処理液としては、各種アルカリ水溶液 が適用される。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水 酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムハイドロ オキサイド、トリエチルアミン等が例示可能である。 [0037]

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説 明するが、本発明はこれらの実施例にのみに限定される ものではない。

表1に示す含フッ素ポリマー(1)100質量部とトリ メチルスルホニウムトリフレート5質量部、ブチル化メ ラミン樹脂(三井サイテック社UVAN20SE-6 0)10質量部をイソプロパノール500質量部に溶解 させ、口径0. 1µmのPTFE製フィルターを用いろ 過してレジスト用の組成物を製造した。ヘキサメチルジ シラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト 組成物を回転塗布し塗布後80℃で2分間加熱処理し て、膜厚0.3μmのレジスト膜を形成した。 この膜の 30 吸収スペクトルを紫外可視光光度計で測定したところ1 93 n m の透過率は52%であった。

【0038】窒累置換した露光実験装置内に、上記のレ ジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にク ロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマス クを通じてAFFエキシマレーザ光を照射し、その後1 40°Cで10分間露光後ベークを行った。現像はテトラ メチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.15質量 %)で、23℃で3分間行い、続けて1分間純水で洗浄 した。その結果、露光量30mJ/cm²でレジスト膜 30μmラインアンドスペースパターンが得られた。 実施例2~4

表1に示す含フッ素ポリマー(2~4)を用い、実施例 1と同様の方法で実施した。その結果を表2に示す。 [0039]

【表1】

9

			10
コポリ	ポリマー構成	コポリマー組	分子量
7-		成 (モル%)	(注)
1	TFE (注) /ノルボルネン/ビニレン	30/30/	5500
	カーポネートコポリマーの加水分解物	40	
2	TFE/ノルボルネン/酢酸ビニルコポ	25/21/	7100
	リマーの加水分解物	5 4	
3	TFE/ノルポルネン/CH2=CHC	22/30/	4900
	H ₂ C (CF ₃) ₂ OHのコポリマー	4.8	
4	CF ₂ =CFOCF ₂ CF ₂ C (CF ₃) ₂	60/40	6700
]	OH/シクロヘキシルビニルエーテルの		
L	コポリマー		

【0040】(注)分子量:ポリスチレン換算数平均分 * 【0041】 子量(Mn) 【表2】

TFE: テトラフルオロエチレン

*

	透過率 (%) (波長193nm)	感度 (mJ/cm²	解像度 (ミクロン)	現像性
実施例2	5 8	2 5	0.32	良好
実施例3	50	24	0.30	良好
実施例4	4.9	30	0.32	良好

【0042】実施例5

実施例1~4のレジスト膜のエッチング耐性を測定した。その結果を表3に示す。

[0043]

【表3】

	エッチング耐性
実施例 1	0
実施例 2	
実施例3	
実施例4	0

※【0044】エッチング耐性:アルゴン/オクタフルオロシクロブタン/酸素混合ガスプラズマによりエッチング速度を測定し、ノボラック樹脂を1としたとき、1.0及びそれ未満であるものを◎、1より大1.2未満の

30 ものをO、1.2より大なるものを×とした。

[0045]

【発明の効果】本発明のネガ型含フッ素レジスト組成物は、アルカリ水溶液で現像可能であり、特に短波長紫外線に対する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストバターンを容易に形成できる。

×

フロントページの続き

(51)Int.Cl.' 識別記号 F1 デーマコード (参考) C 0 8 L 29/10 C 0 8 L 29/10 G 0 3 F 7/004 5 0 1 G 0 3 F 7/004 5 0 1 H 0 1 L 21/027 H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 川口 泰秀

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA10 AA18 AB16 AC04 AC08 AD01 BC83 BC86 BE00 CB07 CB08 CB41 CB45 CC03 CC17

> 43002 BC111 BC121 BD141 BD151 BD161 BE041 CC162 CC182

> > CC192 EA058 EC038 ED028

EE038 EH038 EH158 EQ006

ET017 EU186 EU187 EV296

GP03 HA03

4J100 AA20R AB10P AC24Q AC26Q AC27Q AD07P AE09P AE09R AE39Q AR11R AR21R BA03P BB11P BB18P BC04R BC08R BC09R BC12R CA04 CA05

DA01 JA38